

## 明 細 書

磁性トナー

技術分野

[0001] この出願は、2003年10月31日に提出した日本語特許出願(出願番号2003-372544)に基づく優先権を主張するものとしてここに記載する。

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法又はトナージェット方式記録法を利用した記録方法に用いられるトナーに関する。

背景技術

[0002] 従来電子写真法としては、光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙のごとき転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧、加熱加圧あるいは溶剤蒸気により定着し、トナー画像を得る方法が知られている。

[0003] トナーを現像する方法においては、キャリアを必要とせず、装置の小型化が有利な点で磁性トナーを用いた磁性一成分現像方式が好ましく用いられる。磁性一成分現像方式に用いるトナー中には、微粉末状の磁性体が相当量混合分散されており、この存在状態がトナーの流動性及び摩擦帯電性に大きく影響する。

[0004] 磁性トナーにおいて、ドット再現性などを向上させるために小粒径化を行う場合、帯電特性と磁気特性のバランスを良くするため、従来は添加する磁性体の量を増やすことにより対応している。しかしこの場合、以下に述べる問題が生じる。1つには、トナー中での結着成分が相対的に減量されることで、低温定着性が阻害されるようになる。2つめにはトナーの飽和磁化量及び真比重の増加に伴い流動性が低下しやすくなり、トナー担持体上において凝集状態で穂立ちが形成されやすくなるため、適切な穂立ち状態を形成することが難しくなる。このため潜像担持体への現像時にトナーが凝集体で挙動するようになる。その結果、尾引き現象などの画質劣化や、潜像へのトナー載り量の増加により定着時に画像がつぶれる画質劣化や、消費量の増大などの問題を引き起こしやすくなる。

[0005] これらの問題に対し、磁性トナーの現像性向上の目的で、トナーの誘電特性を制御

する試みがなされている。例えば、誘電正接を調整することで磁性体の分散性を向上したトナーが知られている(例えば、特許文献1参照)。しかし、この場合、ある一定環境での帯電特性の安定化には効果が見られるが、トナーを小粒径化したり、磁性体量を減量した場合などには、環境変動及び経時変化に伴う帯電特性の安定化は十分なものとはいえない。

[0006] また、高温域及び常温域における誘電正接の比を規定し、環境によるトナーの帯電性の変化を小さくする技術が知られている(例えば、特許文献2参照)。しかし、この場合も、磁性トナーの環境安定性や低消費量化については十分なものとはいえない。

[0007] また1成分現像方式においては、現像スリーブと規制部材との間隙にトナーを通過させることで帯電を付与せしめている。この際トナーには大きなストレスがかかるため、トナー母粒子へ後から外添した処理剤がトナー母粒子に埋没したり、トナー母粒子から脱離したり、トナー母粒子が欠けたりする、いわゆるトナー劣化という問題も発生する。このような劣化が進むと、繰り返しで使用された場合に、帯電量が低下したり、発生した微粉が現像スリーブや規制部材に固着したりすることで帯電不良に伴う画像欠陥が起りやすくなる。このような現象を防ぐためにトナーを球形化し、表面平滑性を高めることにより、磁性トナーの耐久性を向上させる試みもなされている(例えば、特許文献3参照)。しかしながらこの方法においても、環境変動などによる帯電特性の安定化には未だ課題を残している。

[0008] 特許文献1:特開平10-221881号公報

特許文献2:特開平 6-118700号公報

特許文献3:特開平11-295925号公報

#### 発明の開示

[0009] 本発明は、上述のごとき問題点を解決したトナーを提供することを課題とする。具体的には、使用環境によらず安定した画像濃度が得られる磁性トナーであり、低温定着性に優れ、定着時での画像劣化が少なく、高着色力で、トナー消費量も少ない磁性トナーを提供することを課題とする。

[0010] 本発明者らは、トナーの真比重、磁化量及び誘電特性を規定し、さらにはトナー形

状を制御することにより、低温定着に優れ、且つ環境によらず、長期にわたり安定した帯電特性を有する磁性トナーが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] すなわち本発明は、以下のとおりである。

(1) 少なくとも結着樹脂及び磁性体を含有する磁性トナー母粒子を含有する磁性トナーであって、

(i) 該結着樹脂がポリエステルユニットを含有しており、

(ii) 該トナーの重量平均粒径(D4)が5.0〜9.0 $\mu\text{m}$ であり、

(iii) 該トナーの真比重が1.3〜1.7 $\text{g}/\text{cm}^3$ であり、

(iv) 該トナーの磁場796 $\text{kA}/\text{m}$ における飽和磁化が20〜35 $\text{Am}^2/\text{kg}$ であり、

(v) 該トナーにおいて、円形度が0.93以上の範囲にあるトナーを60個数%以上含有し、

(vi) 該トナーの100kHzにおける誘電正接( $\tan \delta$ )が、下記式(1)を満足することを特徴とする磁性トナー。

[0012] (数1)

$$(\tan \delta_H - \tan \delta_L) / \tan \delta_L \leq 0.20 \quad (1)$$

[式中、 $\tan \delta_H$ は、トナーのガラス転移温度( $^{\circ}\text{C}$ ) + 10 $^{\circ}\text{C}$ での誘電正接を表し、 $\tan \delta_L$ は、トナーのガラス転移温度( $^{\circ}\text{C}$ ) - 10 $^{\circ}\text{C}$ での誘電正接を表す。]

(2) 該トナーにおいて、円形度が0.93以上の範囲にあるトナーを75個数%以上含有することを特徴とする(1)に記載の磁性トナー。

(3) 前記トナーの100kHz、40 $^{\circ}\text{C}$ における誘電正接( $\tan \delta$ )が $2 \times 10^{-3}$ 〜 $1 \times 10^{-2}$ であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の磁性トナー。

(4) 前記トナーの100kHz、40 $^{\circ}\text{C}$ における誘電率が15〜40( $\text{pF}/\text{m}$ )であることを特徴とする(1)〜(3)の何れかに記載の磁性トナー。

(5) 前記磁性体の個数平均粒径が0.08〜0.30 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする(1)〜(4)の何れかに記載の磁性トナー。

(6) 前記トナーの分子量分布において、分子量1万以下の成分を30質量%以上含有することを特徴とする(1)〜(5)の何れかに記載の磁性トナー。

(7) 前記結着樹脂が、軟化点の異なる2種以上の樹脂を含有することを特徴とする(1)～(6)の何れかに記載の磁性トナー。

(8) 前記トナーは、無機微粉体が外添されており、該無機微粉体が個数平均粒径100nm以下の金属酸化物を少なくとも2種以上含有していることを特徴とする(1)～(7)の何れかに記載の磁性トナー。

(9) 誘電率がトナーの誘電率よりも5pF/m以上大きい金属酸化物(I)と、誘電率がトナーの誘電率よりも5pF/m以上小さい金属酸化物(II)とが少なくとも含有されていることを特徴とする(8)に記載の磁性トナー。

#### 図面の簡単な説明

[0013] [図1] 本発明で使用する表面改質装置の概略断面図を示す。

[図2] 図1における分散ローターの上面からみた概略図を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0015] 本発明の磁性トナーは、少なくとも結着樹脂及び磁性体を含有する磁性トナー母粒子を含有する磁性トナーであって、

(i) 該結着樹脂がポリエステルユニットを含有しており、

(ii) 該トナーの重量平均粒径(D4)が5.0～9.0μmであり、

(iii) 該トナーの真比重が1.3～1.7g/cm<sup>3</sup>であり、

(iv) 該トナーの磁場796kA/mにおける飽和磁化が20～35Am<sup>2</sup>/kgであり、

(v) 該トナーにおいて、円形度が0.93以上の範囲にあるトナーを60個数%以上含有し、

(vi) 該トナーの100kHzにおける誘電正接(tan δ)が、下記式(1)を満足することを特徴とする磁性トナーに関するものである。

[0016] (数2)

$$(\tan \delta_H - \tan \delta_L) / \tan \delta_L \leq 0.20 \quad (1)$$

[式中、tan δ<sub>H</sub>は、トナーのガラス転移温度(℃)+10℃での誘電正接を表し、tan δ<sub>L</sub>は、トナーのガラス転移温度(℃)-10℃での誘電正接を表す。]

[0017] 従来、磁性トナーにおいて誘電正接の値は帯電量の保持のしやすさを表す指標と

して用いられてきた。この値が低いほど電荷保持能が高いトナーとなり得る。

- [0018] 一方、本発明では、電場内でのトナーの帯電特性の安定性を表す指標として、誘電正接の値を利用する。特にトナー担持体から潜像担持体への現像過程における環境の変動、具体的には温度や湿度、印加されるバイアスなどが変化した場合に帯電特性が変化する割合を定量的に示す指標として、誘電正接の値を用いる。
- [0019] 本発明者らの研究により、トナーのガラス転移温度前後での誘電正接の変化率と、現像環境の変動による帯電特性の変化とが高い相関を示すという知見が得られた。それによると、誘電正接の値は、トナー中での着色剤の分散状態の影響を主に受け、特に磁性トナーの場合には、磁性体の分散状態の影響を主に受ける。同一の材料で比較した場合、磁性体の分散性を向上させることにより、誘電正接の値は低い値を取るようになる。また誘電正接の値は、温度が上がるに従い大きな値を取る傾向があり、特に磁性体の添加量が少なくなるに従い、この変化が大きくなる。これはトナー中での磁性体含有量が相対的に低くなることにより、磁性体の分散状態が帯電特性に大きな影響を及ぼすためと考えられる。そこで、本発明では、トナーのガラス転移温度前後、つまりは通常状態における誘電正接と弱熔融状態における誘電正接との変化率を用いて、現像安定性の指標とした。
- [0020] 本発明においては、トナーの誘電正接( $\tan \delta$ )は、上記の式(1)を満たせばよく、更には、下記式(2)を満足することがより好ましい。
- [0021] (数3)
- $$(\tan \delta_H - \tan \delta_L) / \tan \delta_L \leq 0.15 \quad (2)$$
- [式中、 $\tan \delta_H$ は、トナーのガラス転移温度(°C) + 10°Cでの誘電正接を表し、 $\tan \delta_L$ は、トナーのガラス転移温度(°C) - 10°Cでの誘電正接を表す。]
- [0022] ここで、誘電正接を測定する基準として周波数を100kHzとしたのは、磁性体の分散状態を検証するために好適な周波数であるためである。100kHzより低周波数とした場合は結着樹脂のガラス転移温度の影響が大きくなることでガラス転移温度前後での誘電正接の変化率が大きくなりすぎ、磁性体の分散状態を見極めることが困難となり、一方100kHzより高周波数とした場合は、誘電正接の変化率が小さくなりすぎ、磁性体の分散性の影響を見ることが難しくなるためである。

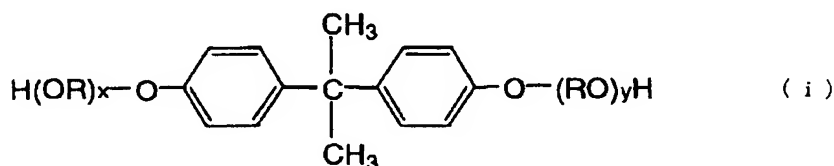
- [0023] 誘電正接の変化率  $(\tan \delta_H - \tan \delta_L) / \tan \delta_L$  は0.20より大きくなると、トナーの帯電特性が温度、湿度及び現像条件などの環境変動により大きく影響を受けることになることから、0.20以下であることが重要である。
- [0024] 誘電正接の変化率を制御するためには、トナー中での磁性体の分散状態を制御する必要がある。具体的には、磁性体を小粒径化する、磁性体の粒度分布を制御する、磁性体合成後に機械的処理を行うことで磁気凝集性を抑える、磁性体に無機物又は有機物を被覆し流動性を向上させる、などの磁性体からの改良が挙げられる。またトナー製造時の原材料混合工程において、結着樹脂や離型剤などの粒度を細かくする、混合時間を長くするなどの混合工程による改良が挙げられる。更には熱溶融混練時において、混練温度を結着樹脂の軟化点以上に調整し溶融物の粘度を制御する、混練溶融物の冷却方法を調整するなどの方法が挙げられる。また、上記各方法を組み合わせてもよい
- [0025] また本発明においては、更に安定した帯電能を得る上で、トナーの形状を制御することが好ましい。トナーが真球状に近くなる、つまりは円形度を上げることによりいくつかの効果が得られる。ひとつには、均一な帯電量分布を得られやすくなることで、環境変動及び繰り返しの使用に伴う選択的な帯電量成分を消費する、いわゆる選択現像を低減できることで、帯電量変化を抑制することが可能となる。更には磁性1成分現像方式において現像スリーブと規制部材間のストレスを受けた場合でも、粉碎されて発生する微粉の量を軽減することで、この微粉によるトナー担持体への汚染を抑制することが可能となる。このような形状制御を行うことで、上記の誘電特性の制御とを両立することにより、更に安定した帯電特性を有するトナーを得ることが可能となる。
- [0026] 本発明においては、トナーの円形度分布において、比較的円形度の高い0.93以上の粒子数をトナー中に一定割合以上含有させることで上記効果を得ることが可能となる。
- [0027] 本発明では、トナーの円形度分布において0.93以上の範囲にあるトナーを60個数%以上含有させることが好ましく、より好ましくは75個数%以上である。この範囲より少なくなると、長期の繰り返し使用時において帯電量の低下及び現像スリーブの汚染といった現象を引き起こし、画像濃度の低下などの問題を起こしやすくなる。

- [0028] 本発明において、磁性トナーの真比重は $1.3\text{--}1.7\text{g}/\text{cm}^3$ であり、且つ磁場 $796\text{ kA}/\text{m}$ における飽和磁化量は $20\text{--}35\text{Am}^2/\text{kg}$ である。真比重が $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ より大きい、又は飽和磁化量が $35\text{Am}^2/\text{kg}$ より大きい場合、このような場合は実際には磁性体が比較的多量に含有されていることが多く、磁気凝集性により必要過多のトナーが現像されやすくなり、定着時の画像劣化や消費量の増大などの問題が起こり、低温定着性も低下してしまう。一方、真比重が $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ より小さい、又は飽和磁化量が $20\text{Am}^2/\text{kg}$ より小さい場合、このような場合は実際には磁性体の含有量が少ない場合が多く、トナー担持体上での穂形成能が低下しすぎ、画質の劣化が生じやすい。また誘電正接の変化率が大きくなりすぎ、環境による帯電特性の変化が大きくなる。
- [0029] 本発明のトナーにおいては、磁性体の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、 $25\text{--}70$ 質量部含有されることが好ましいが、 $45\text{--}65$ 質量部含有されることがより好ましい。
- [0030] また、本発明の磁性トナーは、微小な潜像ドットを忠実に現像し、高画質化を達成するため、重量平均粒径(D4)が $5.0\text{--}9.0\text{ }\mu\text{m}$ に調整される。重量平均粒径が $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満のトナーにおいては、トナー粒子一粒が含有する磁性粉体の量が減少することからカブリの増大を招き好ましくない。一方、トナーの重量平均粒径が $9.0\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合には、1ドットの再現が悪化するため、高画質化を達成するのが困難になる傾向にある。
- [0031] 本発明において結着樹脂は、ポリエステルユニットを含有する樹脂である。ポリエステルユニットを含有する樹脂としては、ポリエステル樹脂や、ポリエステルユニットとスチレン-アクリル系樹脂ユニットとが化学的に結合したハイブリッド樹脂が挙げられる。また、これらの樹脂と他の樹脂との混合物も結着樹脂として用いることができる。
- [0032] ポリエステル樹脂は、元来シャープメルト性に優れ、低温定着性の面で有利であるとともに、トナー製造時の熱溶融混練過程での磁性体の分散性に優れるものである。またトナーの誘電率に関しても比較的高くすることが可能であり、本発明における誘電特性の制御を行う上で好適な樹脂である。
- [0033] ポリエステル樹脂は、多価アルコールと多塩基酸との縮重合により生成する樹脂で

あり、ポリエステル樹脂成分のモノマーとしては以下のものが挙げられる。

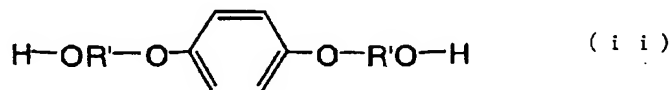
- [0034] 二価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、また下記 (i) 式で表されるビスフェノール誘導体、及び下記 (ii) 式で示されるジオール類が挙げられる。

- [0035] [化1]



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2～10である。)

- [0036] [化2]



(式中、R'は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ 、又は $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ を示す。)

- [0037] また、二価のカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸等のベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物；またさらに炭素数6～18のアルキル基またはアルケニル基で置換されたコハク酸若しくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。

- [0038] また、ポリエステル樹脂のその他のモノマーとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール



ル、ソルビット、ソルビタン、さらには例えばノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル等の多価アルコール類；トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等の多価カルボン酸類等が挙げられる。

- [0039] ハイブリッド樹脂において、ポリエステルユニットを生成するためのモノマーとしては、上記のポリエステル樹脂を生成する場合に用いることのできる酸、アルコール成分を用いることができ、スチレンーアクリル系樹脂成分を生成するためのビニル系モノマーとしては次のようなものが挙げられる。
- [0040] スチレン系モノマーとしては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-クロルスチレン、3, 4-ジクロルスチレン、*m*-ニトロスチレン、*o*-ニトロスチレン、*p*-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体が挙げられる。
- [0041] またアクリル酸系モノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸-2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸及びアクリル酸エステル類や、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸及びそのエステル類や、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。
- [0042] さらに、スチレンーアクリル系樹脂ユニットを生成するモノマーとしては、2-ヒドロキシルエチルアクリレート、2-ヒドロキシルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシルプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル類、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシル

基を有するモノマーが挙げられる。

[0043] またスチレンーアクリル系樹脂ユニットには、ビニル重合が可能な種々のモノマーを必要に応じて併用することができる。このようなモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸の酸無水物；該 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

[0044] また、上記スチレンーアクリル系樹脂ユニットは、必要に応じて以下に例示するような架橋性モノマーで架橋されていてもよい。架橋性モノマーには、例えば芳香族ジビニル化合物、アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、ポリエステル型ジアクリレート類、及び多官能の

架橋剤等が挙げられる。ここで、芳香族ジビニル化合物としては、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等が挙げられる。アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えばエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートを変化させたもの等が挙げられる。エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えばジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール # 400ジアクリレート、ポリエチレングリコール # 600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートを変化させたもの等が挙げられる。芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えばポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートを変化させたもの等が挙げられる。ポリエステル型ジアクリレート類としては、例えば商品名MANDA(日本化薬)が挙げられる。多官能の架橋剤としては、例えばペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートを変化させたもの; トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート; 等が挙げられる。

[0045] これらの架橋性モノマーは、他のモノマー成分100質量%に対して、0.01-10質量%(さらに好ましくは0.03-5質量%)用いることができる。またこれらの架橋性モノマーのうち、定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物(特にジビニルベンゼン)や、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

[0046] また上記スチレン-アクリル系樹脂ユニットは、重合開始剤を用いて製造された樹脂ユニットであっても良い。このような重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-

アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-カーバモイルアゾイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドの如きケトンパーオキシド類、2, 2'-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トリオイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレートが挙げられる。

[0047] 上記ハイブリッド樹脂は、ポリエステルユニット及びスチレン-アクリル系樹脂ユニットが直接又は間接的に化学的に結合している樹脂であり、上述のポリエステル樹脂成分、スチレン-アクリル系樹脂成分、及びこれらの樹脂成分の両方と反応し得るモノマー成分から構成される。ポリエステルユニットを構成するモノマーのうちスチレン-アクリル系樹脂ユニットと反応し得るものとしては、例えばフマル酸、マレイン酸、シトラコ

ン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。

- [0048] スチレンーアクリル系樹脂ユニットを構成するモノマーのうちポリエステル樹脂ユニットと反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシル基を有するものや、アクリル酸若しくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。
- [0049] ハイブリッド樹脂を得る方法としては、先に挙げたポリエステル樹脂及びスチレンーアクリル系樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方若しくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。
- [0050] 本発明において、結着樹脂としてハイブリッド樹脂を用いる場合には、ハイブリッド樹脂中にポリエステルユニットが60質量%以上、好ましくは80質量%以上含有されていることが好ましい。
- [0051] 本発明において、ポリエステル樹脂及び／又はハイブリッド樹脂は、3価以上の多価カルボン酸及び／又は3価以上の多価アルコールで架橋された樹脂を含有することが、低温定着性と耐高温オフセット性の両立を達成するために好ましい。
- [0052] また本発明においては、分子量1万以下の低分子量成分を30質量%以上含有しているとよい。また、本発明においては、磁性体の分散性を制御する上で、軟化点の異なるポリエステル樹脂またはハイブリッド樹脂が2種以上混合されているとよい。
- [0053] また本発明においては、製造時の原材料混合工程において投入される結着樹脂の粒度が個数平均粒径 $300\ \mu\text{m}$ 以下であることが、トナー母粒子中における磁性体の分散性の観点から好ましい。
- [0054] 本発明のトナーで使用される磁性体としては、従来公知の磁性材料が用いられる。磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄; $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ のような金属あるいはこれらの金属と $\text{Al}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Be}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{V}$ のような金属との合金;及びこれらの混合物等が挙げられる。
- [0055] 具体的には、四三酸化鉄( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、三二酸化鉄( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄亜鉛( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄イットリウム( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )、酸化鉄カドミニウム( $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄ガドリニウム( $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )、酸化鉄銅( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄鉛( $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、酸化鉄ニッケル(

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄ネオジム( $\text{NdFe}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄バリウム( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、酸化鉄マグネシウム( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄マンガン( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄ランタン( $\text{LaFeO}_3$ )、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、ニッケル粉(Ni)等が挙げられる。本発明では磁性材料として、少なくとも磁性鉄を含有し、必要に応じて一種又は二種以上の他の金属を任意に選択して使用することが可能である。

- [0056] これらの磁性材料の $796\text{kA/m}$ (10kエルステッド)印加での磁気特性は、抗磁力が $1.5\text{kA/m}$ 〜 $12\text{kA/m}$ 、飽和磁化が $50$ 〜 $200\text{Am}^2/\text{kg}$ (好ましくは $50$ 〜 $100\text{Am}^2/\text{kg}$ )、残留磁化が $2$ 〜 $20\text{Am}^2/\text{kg}$ のものが好ましい。磁性材料の磁気特性は、 $25^\circ\text{C}$ 、外部磁場 $796\text{kA/m}$ の条件下において振動型磁力計、例えばVSM P-1-10(東英工業社製)を用いて測定することができる。
- [0057] 本発明の磁性トナーでは、磁性体として四三酸化鉄や $\gamma$ -三二酸化鉄の如き磁性酸化鉄の微粉末を用いることが好ましい。
- [0058] 本発明において、トナーの磁場 $796\text{kA/m}$ における飽和磁化量が $20$ 〜 $35\text{Am}^2/\text{kg}$ となるように、磁性体の磁気特性及び添加量を制御するとよい。
- [0059] 本発明において、磁性体の個数平均粒径は $0.08\mu\text{m}$ 乃至 $0.30\mu\text{m}$ であることが好ましい。 $0.08\mu\text{m}$ 未満になると、磁性体自身が赤みを帯びることによりトナーの色味も赤みを増してしまうとともに、結着樹脂中での微分散性が悪化する事で、誘電正接の変化率を制御することが難しくなる。また $0.30\mu\text{m}$ を超えると、トナーの着色力が低下するとともに、磁性体含有量が少ない場合に誘電正接の変化率が高くなり、上記式(1)を満足するよう誘電正接を制御することが難しくなる。
- [0060] また本発明においては、磁性体の内部及び／または表面に、ケイ素、亜鉛、チタンなどの異種金属を含有させるとよい。これは磁気凝集性を低下させることができ、トナー中での磁性体の分散性を向上させることができるからである。
- [0061] また本発明の磁性体は、磁性体合成後のスラリー状態において、機械的シエアをかけ磁気凝集力を低減させておくことが好ましい。このような処理を行うことで、トナー製造時の微分散性が飛躍的に向上するからである。
- [0062] 本発明においては必要に応じて他の着色剤を含有することもできる。着色剤としては、カーボンブラックやその他公知の顔料や染料を一種又は二種以上用いることが

できる。

[0063] 本発明においては、他の添加剤を必要に応じてトナー粒子に添加することも可能である。このような他の添加剤としては、トナー粒子の内部に添加することが公知の種々の添加剤を用いることができ、離型剤や電荷制御剤等が挙げられる。

[0064] 上記離型剤としては、例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合物；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックス等の、脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックス等の、脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの；パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸等の飽和直鎖脂肪酸類；ブランジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の飽和アルコール類；ソルビトール等の多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、フウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリド等の、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加等によって得られる、ヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物；炭素数12以上の長鎖アルキルアルコール又は長鎖アルキルカルボン酸；等が挙げられる。

[0065] 本発明において特に好ましく用いられる離型剤としては、脂肪族炭化水素系ワックスが挙げられる。このような脂肪族炭化水素系ワックスとしては、例えば、アルキレンを

高压化でラジカル重合し、又は低压化でチーグラー触媒を用いて重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から得られる合成炭化水素ワックス及びそれを水素添加して得られる合成炭化水素ワックス；これらの脂肪族炭化水素系ワックスをプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により分別したもの；が挙げられる。

[0066] 上記脂肪族炭化水素系ワックスの母体としての炭化水素としては、例えば、金属酸化物系触媒（多くは二種以上の多元系）を使用した一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの（例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）によって合成された炭化水素化合物）；ワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法（同定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素；エチレン等のアルキレンをチーグラー触媒により重合した炭化水素；が挙げられる。このような炭化水素の中でも、本発明では、分岐が少なく小さく、飽和の長い直鎖状炭化水素であることが好ましく、特にアルキレンの重合によらない方法により合成された炭化水素がその分子量分布からも好ましい。

[0067] 本発明において離型剤は、離型剤を含有するトナー粒子を示差走査熱量計で測定したときに、得られるDSC曲線において70～140℃の領域に吸熱メインピークが現れるようにトナー粒子に含まれていることが、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性の点で好ましい。

[0068] 上記吸熱ピーク温度は、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計、例えばパーキンエルマー社製のDSC-7を用い、ASTM D3418-82に準じて測定することができ、上記のピークが出現する温度は、融点やガラス転移点、及び重合度等を適切に調整された離型剤を用いることによって調整することが可能である。なお、上記DSC-7は、上記ピーク温度の他、結着樹脂のガラス転移点、軟化点、ワックスの融点等の、トナー粒子やトナー粒子材料の熱的物性を示す温度の測定に適用することができる。

[0069] 本発明において離型剤として使用できるワックスの具体的な例としては、ビスコール（登録商標）330-P、550-P、660-P、TS-200（三洋化成工業社）、ハイワックス



400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P、110P(三井化学社)、サゾールH1、H2、C80、C105、C77(シューマン・サゾール社)、HNP-1、HNP-3、HNP-9、HNP-10、HNP-11、HNP-12(日本精鐵株式会社)、ユニリン(登録商標)350、425、550、700、ユニシッド(登録商標)、ユニシッド(登録商標)350、425、550、700(東洋ペトロライト社)、木ろう、蜜ろう、ライスワックス、キャンドリラワックス、カルナバワックス(株式会社セリカNODAにて入手可能)等が挙げられる。

[0070] 離型剤は、結着樹脂100質量部あたり2〜15質量部の割合でトナー粒子中に含まれることが、定着性、帯電特性の点から好ましい。

[0071] 本発明のトナーには、その帯電性を安定化させるために上述したように、電荷制御剤を用いることができる。電荷制御剤は、電荷制御剤の種類や他のトナー粒子構成材料の物性等によっても異なるが、一般にトナー母粒子中に結着樹脂100質量部当たり0.1〜10質量部含まれることが好ましく、0.1〜5質量部含まれることがより好ましい。このような電荷制御剤としては、トナーを負帯電性に制御するものと、正帯電性に制御するものとが知られており、トナーの種類や用途に応じて種々のものを一種又は二種以上用いることができる。

[0072] トナーを負帯電性に制御するものとしては、例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としては、モノアゾ金属錯体;アセチルアセトン金属錯体;芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の金属錯体又は金属塩;が挙げられる。その他にも、トナーを負帯電性に制御するものとしては、例えば芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩や無水物;エステル類やビスフェノール等のフェノール誘導体;等が挙げられる。トナーを正帯電性に制御するものとしては、例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物;トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料;トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、リタングステン酸、リンモリブデン酸、リタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン酸、フェロシアン化合物等);高級脂肪酸の金属塩;ジブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、ジシクロヘキシルスズオキシサイド

等のジオルガノスズオキサイド;ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート;等が挙げられる。本発明ではこれらの一種又は二種以上組み合わせて用いることができる。トナーを正帯電性に制御するものとしては、これらの中でもニグロシン系化合物、四級アンモニウム塩等の電荷制御剤が特に好ましく用いられる。

[0073] より具体的には、負帯電用として、例えばSpilon Black TRH、T-77、T-95(保土谷化学社)、BONTRON(登録商標)S-34、S-44、S-54、E-84、E-88、E-89(オリエント化学社)がより好ましいものとして挙げられ、正帯電用として、例えばTP-302、TP-415(保土谷化学社)、BONTRON(登録商標)N-01、N-04、N-07、P-51(オリエント化学社)、コピーブルーPR(クラリアント社)が好ましいものとして挙げられる。

[0074] なお、本発明のトナーはトナー材料の物性等の観点から、荷電制御剤として負帯電性のものが好ましく、特に、T-77の如きアゾ系鉄錯体が結着樹脂及び磁性体との分散性の点から好ましく使用される。

[0075] 本発明のトナーは、周波数100kHzで測定した誘電正接( $\tan \delta$ )が $2 \times 10^{-3}$ 〜 $1 \times 10^{-2}$ の範囲にあることが好ましい。誘電正接がこの範囲にあると、トナー中での磁性体の分散性が良好となり、環境による帯電特性の変動を抑制しやすくなる。さらに本発明においては、40℃における周波数100kHzでのトナーの誘電率が15〜40(pF/m)であると好ましい。

[0076] このように、誘電正接の値や誘電率を制御することで、帯電安定性を飛躍的に向上させることができる。誘電率を15pF/mより小さくすると、トナーの帯電量が高くなりすぎ、低湿環境下などで安定した画像特性を有することが難しくなる。また誘電率が40pF/mより大きくなると、トナーの帯電の立ち上がりが遅くなるとともに、放置による帯電量の低下も起こりやすくなる。

[0077] 本発明のトナーは、トナーの種類に応じた種々の材料を外添して用いられることが好ましい。

[0078] 外添剤としては、例えば無機微粉体等のようにトナーの流動性を向上させる流動性向上剤や、金属酸化物微粒子等のようにトナーの帯電性を調整するための導電性微

粉体等の外添剤が挙げられる。

- [0079] 上記流動性向上剤としては、トナー粒子に外添することによりトナーの流動性を向上し得るものが挙げられる。このような流動性向上剤としては、例えばフッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ；これらをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル等により表面処理を施した処理シリカ、処理酸化チタン、処理アルミナ；等が挙げられる。
- [0080] 本発明においては、上記の如き外添剤を用いることもできるが、個数平均粒径が100nm以下であって、金属酸化物を少なくとも2種以上含有するものを用いることが好ましい。更に、誘電率がトナーよりも5pF/m以上大きい金属酸化物(I)と、誘電率がトナーよりも5pF/m以上小さい金属酸化物(II)とを含有していることがより好ましい。
- [0081] 個数平均粒径が100nmより大きいと、トナー表面から遊離しやすくなり本発明の効果が得られにくくなる。また、金属酸化物(I)の誘電率がトナーより5pF/m未満の大きさしかない場合、トナー粒子間の静電的な引力によってトナー凝集が促進され、ドットの再現性が悪化する傾向がある。金属酸化物(II)の誘電率がトナーより5pF/m未満の小ささしかない場合、帯電の低下によって画像濃度が低下する傾向がある。そして、上記金属酸化物(II)のBET比表面積は、金属酸化物(I)のBET比表面積の1.3〜10倍であるとよい。この範囲にあると、誘電率の高い外添剤によって、トナー粒子間に集中する電場の緩和が顕著になり、また、誘電率の低い外添剤によるトナー被覆性が向上するため、本発明の効果が十分に発揮されたトナーを得ることができるからである。
- [0082] 個数平均粒径が100nm以下であって、誘電率がトナーよりも5pF/m以上大きいものとしては、酸化チタン微粒子が好ましく用いられる。更に、酸化チタン微粒子の中でも誘電率が40pF/m以上、より好ましくは100pF/m以上の微粒子が、電場内での静電凝集を緩和する効果を顕著に有するために好ましい。
- [0083] 本発明に用いられる酸化チタン微粒子としては、硫酸法、塩素法、揮発性チタン化合物例えばチタンアルコキシド、チタンハライド、チタンアセチルアセトネートの低温酸化(熱分解、加水分解)により得られる酸化チタン微粒子が用いられる。結晶系とし

てはアナターゼ型、ルチル型、これらの混晶型、アモルファスのいずれのものも用いることができる。

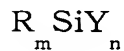
- [0084] さらに、本発明に用いられる酸化チタン微粒子は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものが良好な結果を与える。BET比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ より小さい場合には、トナーの流動性の低下や酸化チタン微粒子がトナー粒子から遊離し易いため、遊離した酸化チタン微粒子が、多量に現像機内に残留したり、画像形成装置本体内の各種装置に付着したりし、画質の悪化を促すため、好ましくない。
- [0085] また、本発明に使用する疎水性酸化チタン微粒子は、体積抵抗値 $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ 以上有することが好ましい。体積抵抗値 $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ 未満の場合、酸化チタンが帯電のリークサイトとして働いて帯電量の大幅な低下が起こり、カブリや画質の悪化を生じるため好ましくない。
- [0086] 金属酸化物(I)として用いられる酸化チタン微粒子はトナー母粒子100質量部に対して0.01〜5質量部で混合させるとよい。含有量が0.01質量部よりも少ない場合には、静電凝集の抑制効果が得にくい。含有量が5質量部を超える場合にはトナーの流動性が過剰に高くなってしまいやすく、均一な帯電が阻害される場合がある。
- [0087] 本発明において使用することのできる疎水化酸化チタン微粒子の製造方法を以下に例示するが、本発明は特にこれらの方法に制約されるものではない。
- (a) イルメナイトを出発原料として、これを硫酸で分解して得られた分数液を加水分解することによって、スラリー状のメタチタン酸を生成する。このメタチタン酸のスラリーのpH調整をした後、スラリー中でメタチタン酸粒子の合一が生じないように十分に水素媒体中に分散させながら疎水化剤を滴下混合し反応させる。これを、ろ過、乾燥、解砕処理を行うことによって疎水化酸化チタン微粒子を生成する。
- (b) 原料にチタンテトライソプロポキッドを使用し、ケミカルポンプで減量を極く少量ずつ、チッ素ガスをキャリアガスとして使用して、 $200^\circ\text{C}$ 程度に加熱したベーパライザーのグラスウールに送り込んで蒸発させ、反応器内において $300^\circ\text{C}$ 程度で瞬時に加熱分解した後、急冷却を行い、生成物を捕集する。これを $300^\circ\text{C}$ 程度でさらに約2時間焼成して、さらに疎水化処理することによって疎水性酸化チタン微粒子を生成する。

[0088] 本発明において、上述のような疎水化処理が施されている酸化チタン微粒子を用いると、樹脂との親和性が増すため、酸化チタン微粒子を外部添加した際にトナー表面へ定着が容易となり、静電凝集抑制の効果を発揮しやすくなるため、好ましい。

[0089] 酸化チタン微粒子に用いることの出来る上記疎水化剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤の如きカップリング剤が挙げられる。

[0090] 上記シランカップリング剤としては、例えば、下記一般式で表されるものが挙げられる。

[0091] (化3)



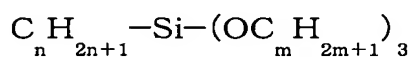
[式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、フェニル基、メタアクリル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基又はこれらの誘導体を示し、nは1～3の整数を示す。]

[0092] 具体的には、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げる事ができる。

[0093] 疎水化剤の処理量は、酸化チタン微粒子100質量部に対して、好ましくは1～60質量部、より好ましくは3～50質量部である。

[0094] 特に本発明において好適なシランカップリング剤は、下記一般式で表されるアルキルアルコキシシランカップリング剤である。

[0095] (化4)



[式中、nは4～12の整数を示し、mは1～3の整数を示す。]

[0096] 上記アルキルアルコキシシランカップリング剤において、nが4より小さいと、処理は容易となるが疎水化度が低く、好ましくない。nが12より大きいと、疎水性が十分にな

るが、酸化チタン微粒子同士の合一が多くなり、流動性が低下しやすく、画質に対して悪影響を及ぼす場合がある。mは3より大きいと、該アルキルアルコキシシランカップリング剤の反応性が低下して疎水化が良好に行えなくなる。より好ましいアルキルアルコキシシランカップリング剤はnが4〜8であり、mが1〜2である。

[0097] 上記一般式で表されるアルキルアルコキシシランカップリング剤の処理量も、上述した処理量と同様、酸化チタン微粒子100質量部に対して、好ましくは1〜60質量部、より好ましくは3〜50質量部である。

[0098] 疎水化処理は1種類の疎水化剤単独で行っても良いし、2種類以上の疎水化剤を使用しても良い。例えば1種類のカップリング剤単独で疎水化処理を行っても良いし、2種類のカップリング剤で同時に、またはカップリング剤での疎水化処理を行った後、別のカップリング剤で更に疎水化処理を行っても良い。

[0099] 疎水化剤を用いて酸化チタン微粒子の疎水化処理を行う方法としては、以下のような方法があるが、本発明は特にこれらの方法に制約されるものではない。

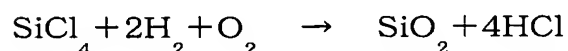
(a) 湿式法による疎水化処理としては、所定量のメタチタン酸微粒子又は酸化チタン微粒子の分散液中で十分に機械的に混合攪拌しながら、所定量の疎水化剤またはその希釈液またはその混合液を添加し、粒子が合一しないようさらに混合攪拌を行う。十分に混合攪拌を行った後、乾燥、解砕する。

(b) 乾式法による疎水化処理法例としては、まず所定量の酸化チタン微粒子をブレンダーの如き装置によって攪拌しながら、所定量の疎水化剤またはその希釈液またはその混合液を滴下またはスプレーによって加え十分に混合攪拌する。その後、さらに所定量の疎水化剤または希釈液またはその混合液を加え、十分に混合攪拌する。次に得られた混合物を加熱し乾燥させる。その後、ブレンダーの如き装置によって攪拌して解砕する。

[0100] 個数平均粒径が100nm以下であって、誘電率がトナーよりも5pF/m以上小さいものとしては、アルミナやシリカ微粒子のような誘電率の低い物質を使うことが出来る。特に、シリカ微粒子は求める誘電率を有し、更にトナーの帯電安定性に優れることから、本発明のトナーには好適に用いられる。シリカ微粒子には、湿式製法シリカ、乾式製法シリカ等の微粉末シリカ、それらシリカをシランカップリング剤、チタンカップリ

ング剤、シリコーンオイル等により表面処理を施した処理シリカ等がある。また、好ましいシリカ微粒子としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものがあり、従来公知の技術によって製造されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素、水素中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は下記式で表されるものである。

[0101] (化5)



[0102] また、この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらもシリカとして包含する。その粒径は、平均粒径として、0.001〜2 μmの範囲内であることが好ましく、特に好ましくは、0.002〜0.2 μmの範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

[0103] さらに、該ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粒子に疎水化処理した処理シリカ微粒子を用いることが好ましい。

[0104] 疎水化方法としては、シリカ微粒子と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粒子を有機ケイ素化合物で処理する。そのような有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、α-クロルエチルトリクロルシラン、β-クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、1-ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン等が挙げられる。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

[0105] また、窒素原子を有するアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシ

シラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジェチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルγ-プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリルγ-プロピルベンジルアミンの如きシランカップリング剤も単独あるいは併用して使用される。好ましいシランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)が挙げられる。

- [0106] 該シリカ微粒子は、シリコーンオイル処理されても良く、また、上記疎水化処理剤と併せて処理されても良い。
- [0107] 好ましいシリコーンオイルとしては、25℃における粘度が30〜1000センチストークスのものが用いられ、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が好ましい。
- [0108] シリコーンオイル処理の方法としては、例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粒子とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合する方法; ベースとなるシリカ微粒子にシリコーンオイルを噴霧する方法; あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、シリカ微粒子を加え混合し溶剤を除去する方法; を用いることが可能である。シリコーンオイル処理シリカは、シリコーンオイルの処理後にシリカを不活性ガス中で200℃以上(より好ましくは250℃以上)に加熱し表面のコートを安定化させることがより好ましい。
- [0109] また、本発明の外添剤においては、金属酸化物(I)の添加量が、金属酸化物(II)の添加量の0.1〜10倍であることが好ましい。0.1倍未満になると、誘電率の低い物質が過剰となるため、トナーはチャージアップし易くなるため、ドット、カブリ共に悪化する傾向にある。10倍を超えるようになると、逆にトナーの帯電性が低下するため画像濃度や潜像に対するトナーののり量が不十分となる。
- [0110] また、本発明のトナーには必要に応じて上記無機微粉体以外の外添剤を添加しても良く、それらはトナー100質量部に対して、0.1〜5質量部使用するのが好ましい。



- [0111] このような外添剤として例えば、上述した以外の帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、離型剤、滑剤、研磨剤などの働きをする各樹脂微粒子や各無機微粒子などが挙げられる。より具体的には、例えば、テフロン（登録商標）、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリフッ化ビニリデンが好ましく挙げられる。あるいは、酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましく挙げられる。あるいは、酸化アルミニウムなどの流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましく挙げられる。あるいはケーキング防止剤や、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズなどの導電性付与剤、または、逆極性の微粒子を挙げることができる。
- [0112] 本発明のトナーは、その製造方法については特に限定されないが、前述した結着樹脂、磁性体、及び必要に応じて他の添加剤をヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により十分混合し、ニーダー、エクストルーダーの如き熟混練機を用いて溶解、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめ、熔融混練物を冷却固化し、その後、固化物を粉碎し、粉碎物を分級することによりトナー母粒子を得る方法が好ましい。このトナー母粒子と外添剤をヘンシェルミキサーの如き混合機により必要に応じて十分混合することにより得ることができる。
- [0113] また本発明のトナーを製造するに当たって、分級はトナー母粒子生成後の任意の時期に行うことができ、例えば外添剤との混合後に分級を行っても良い。
- [0114] 以下にトナー製造用装置として一般的に使用できる装置の例を挙げるが、これらに限定されるものではない。表1にはトナー製造用粉碎装置の例を、表2にはトナー製造用分級装置の例を、表3にはトナー製造用篩装置の例を、表4にはトナー製造用混合装置の例を、表5にはトナー製造用混練装置の例を、それぞれ挙げる。
- [0115] [表1]

表 1 トナ-製造用粉碎装置例

装置名称	製造メーカー
カウンタ-シ-ェットミル	ホリカワミクロン
ミクロンシ-ェット	ホリカワミクロン
IDS型ミル	日本ニューマチック工業
PJMシ-ェット粉碎機	日本ニューマチック工業
クロスシ-ェットミル	栗本鉄工所
ウルマックス	日曹エンジニアリング
SKシ-ェット・オー・ミル	セイシン企業
クリフトロン	川崎重工業
ターボミル	ターボ工業
イノマイザ	ホリカワミクロン

[0116] [表2]

表 2 トナ-製造用分級装置例

装置名称	製造メーカー
クラッシュ-ル	セイシン企業
マイクロンクラッシュファイア-	セイシン企業
スハ-ディッククラッシュファイア-	セイシン企業
ターボクラッシュファイア-	日清エンジニアリング
ミクロンセパ-レータ	ホリカワミクロン
ターボフレックス(ATP)	ホリカワミクロン
TSPセパ-レータ	ホリカワミクロン
エルボ-シ-ェット	日鉄鉱業
デ-イスハ-シ-ョンセパ-レータ	日本ニューマチック工業
YMマイクロカット	安川商事

[0117] [表3]

表3 トナ-製造用篩装置例

装置名称	製造メーカー
ウルトラソニック	晃栄産業
レゾナシ-フ°	徳寿工作所
ハ°イフ°ラソニックシステム	タ°ルトン
ソニクリーン	新東工業
シ°ャイロシフター	徳寿工作所
円形振動篩	メ-カ-多数
ターボ°スクリーナ-	ターボ°工業
マイクロシフター	槇野産業

[0118] [表4]

表4 トナ-製造用混合装置

装置名称	製造メーカー
ヘンシェルミキサ	三井鉱山
ス-ハ°-ミキサ	カタ
リホ°コーン	大川原製作所
ナウタミキサ-	ホリカワミクロン
スパ°イラルヒ°ンミキサ	太平洋機工
レーデ°イク°ミキサ	マツホ°-
タービ°ュライザ°-	ホリカワミクロン
サイクロミックス	ホリカワミクロン

[0119] [表5]

表 5 トナー製造用混練装置例

装置名称	製造メーカー
KRCニター	栗本鉄工所
バスコニター	Buss
TEM形押出機	東芝機械
TEX2軸混練機	日本製鋼所
PCM混練機	池貝鉄工所
3本ロールミル	井上製作所
ミキシングロールミル	井上製作所
ニター	井上製作所
ニテックス	三井鉱山
MS式加圧型ニター	森山製作所
ニタールター	森山製作所
ハンパリーミサー	神戸製鋼所

[0120] 本発明において、トナーの円形度を制御するためには、機械的衝撃力を加える方法で粉砕することが好ましい。機械的衝撃力を与える処理としては、例えば川崎重工業(株)製粉砕機KTM、ターボ工業(株)製ターボミルのごとき機械式粉砕機を用いる方法、及びホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや、奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステム等の装置により処理する方法が挙げられる。これらの装置をそのまま、あるいは適宜改良して使用することが可能である。このような機械的衝撃を与える際の条件を制御することにより、トナーの円形度を制御することが可能となる。

本発明のトナーは、トナー粒子の形状を球形に近づける特定の処理装置を用いることによって、円形度を調整することも可能である。本発明のトナーに好適な球形化処理を行える装置を、図面を参照しながら具体的に説明する。

[0121] 図1は、本発明に使用する表面改質装置の一例を示す。

[0122] 図1に示す表面改質装置は、ケーシング15と、冷却水或いは不凍液を通水できるジャケット(図示しない)と、所定の粒径よりも大きい粒子と所定の粒径以下の微粒子とを分ける分級手段である分級ロータ1と、粒子に機械的な衝撃を与えて前記粒子の表面を処理する表面処理手段である分散ロータ6と、分散ロータ6の外周に対して所定の間隔を有して周設されるライナ4と、分級ロータ1で分けられた粒子のうちの所定

の粒径より大きい粒子を分散ロータ6に案内する案内手段であるガイドリング9と、分級ロータ1で分けられた粒子のうちの所定の粒径以下の微粒子を装置の外に排出する排出手段である微粉回収用排出口2と、分散ロータ6で表面を処理された粒子を分級ロータ1に送る粒子循環手段である冷風導入口5と、被処理粒子をケーシング15内に導入するための原料供給口3と、表面を処理された粒子をケーシング15内から排出するための開閉自在な排出弁8とを有する粉体排出口7を有する。

[0123] 分級ロータ1は、円筒状のロータであり、ケーシング15内の一端面側に設けられている。微粉回収用排出口2は、分級ロータ1の内側の粒子を排出するように、ケーシング15の一端部に設けられている。原料供給口3は、ケーシング15の周面の中央部に設けられている。冷風導入口5は、ケーシング15の周面の他端面側に設けられている。粉体排出口7は、ケーシング15の周面で原料供給口3に対向する位置に設けられている。排出弁8は、粉体排出口7を自在に開閉する弁である。冷風導入口5と、原料供給口3及び粉体排出口7との間には、分散ロータ6及びライナ4が設けられている。ライナ4は、ケーシング15の内周面に沿って周設されている。分散ロータ6は、図2に示すように、円盤と、この円盤の周縁に、円盤の法線に沿って配置される複数の角型ディスク10とを有する。分散ロータ6は、ケーシング15の他端面側に設けられており、かつライナ4と角型ディスク10との間に所定の間隔が形成される位置に設けられている。ケーシング15の中央部にはガイドリング9が設けられている。ガイドリング9は、円筒体であり、分級ロータ1の外周面の一部に被さる位置から、かつ分級ロータ6の近傍まで延出するように設けられている。ガイドリング9は、ケーシング15内に、ガイドリング9の外周面とケーシング15の内周面とに挟まれた空間である第一の空間11と、ガイドリング9の内側の空間である第二の空間12とを形成する。

[0124] なお、分散ロータ6は、角型ディスク10の代わりに円柱状のピンを有していても良い。ライナ4は、本実施の形態では角型ディスク10に対向する表面に多数の溝が設けられているものとするが、表面に溝を有さないものであっても良い。また、分級ロータ1の設置方向は、図1に示したように縦型でも構わないし、横型でも構わない。また、分級ロータ1の個数は、図1に示したように単体でも構わないし、複数でも構わない。

[0125] 以上のように構成してなる表面改質装置では、排出弁8を閉じた状態で原料供給

口3から微粉碎品を一定量投入すると、投入された微粉碎品は、まずブロワー(図示しない)により吸引され、分級ロータ1で分級される。その際、分級された所定粒径以下の微粉は、分級ロータ1の周面を通過して分級ロータ1の内側に導かれ、装置外へ連続的に排出除去される。所定粒径以上の粗粉は、遠心力によりガイドリング9の内周(第二の空間12)に沿いながら分散ロータ6により発生する循環流にのり、角型ディスク10とライナ4との隙間(以下、「表面改質ゾーン」とも言う)へ導かれる。表面改質ゾーンに導かれた粉体は、分散ロータ6とライナ4との間で機械式衝撃力を受け、表面改質処理される。表面改質された表面改質粒子は、機内を通過する冷風によって、ガイドリング9の外周(第一の空間11)に沿いながら分級ロータ1に運ばれ、分級ロータ1により、さらに微粉は機外へ排出され、粗粉は、循環流にのり、再度第二の空間12に戻され、表面改質ゾーンで繰り返し表面改質作用を受ける。このように、図1の表面改質装置では、分級ロータ1による粒子の分級と、分散ロータ6による粒子の表面の処理とが繰り返される。一定時間経過後、排出弁8を開とし、排出口7より表面改質粒子を回収する。

[0126] このような装置では、熱による離型剤のしみ出しはほとんど無く、前述した公知の機械的衝撃力を与えるシステムに比べ、新しい表面が出ることによるトナー粒子の表面への離型剤のしみ出しも生じ難く、トナー粒子の球形化と離型剤のしみ出しの調整を容易に行うことができ、非常に好ましい。

[0127] 本発明のトナーに係る物性の測定方法は以下に示す通りである。後述の実施例もこの方法に基づいている。

[0128] (1)トナー及び無機微粉体の誘電率及び誘電正接

本発明に係わる磁性トナーの誘電率は以下の方法で測定する。磁性トナーを1g秤量し、19600kPa(200kg/cm<sup>2</sup>)の荷重を2分間かけて、直径25mm、厚さ1mm以下(好ましくは0.5〜0.9mm)の円盤状の測定試料に成型する。この測定試料を直径25mmの誘電率測定治具(電極)を装着したARES(レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー社製)に装着し、温度80℃まで加熱して熔融固定する。その後、温度40℃まで冷却し、1.47N(150g)の荷重をかけた状態で500〜5×10<sup>5</sup>Hzの周波数範囲を測定することによりトナーの誘電率を測定する。

また、本発明に係わる無機微粉体の誘電率は以下の方法で測定する。無機微粉体を1g秤量し、19600kPa ( $200\text{kg}/\text{cm}^2$ ) の荷重を2分間かけて、直径25mm、厚さ1mm以下(好ましくは0.5〜0.9mm)の円盤状の測定試料に成型する。この測定試料を直径25mmの誘電率測定治具(電極)を装着したARES(レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー社製)に装着し、温度を40℃に固定して1.47N(150g)の荷重をかけた状態で500〜 $5 \times 10^5$  Hzの周波数範囲を測定することにより無機微粉体の誘電率を測定する。

[0129] (2) トナーの重量平均粒径(D4)の測定

粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターのマルチサイザーを用いて行う。

測定装置としてはコールターカウンターのマルチサイザーII型(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及び解析用コンピュータを接続し、電解液は特級または1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調整する。測定法としては上記電解水溶液100〜150ml中に分散剤として界面活性剤(好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1〜5ml加え、さらに測定試料を2〜20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1〜3分間分散処理を行い、上記コールターカウンターのマルチサイザーII型により、アパーチャーとしてトナー粒径を測定するときは、100  $\mu\text{m}$ アパーチャーを用いて測定する。トナーの体積、個数を測定して、体積分布と、個数分布とを算出する。それから重量平均粒径(D4)を求める。

[0130] (3) トナーの真比重測定

本発明に係わる磁性トナーの真比重の測定法として、ヘリウムによるガス置換式の測定法を採用する。測定器はアキュピック1330(島津製作所社製)を用いる。測定法は、ステンレス製の内径18.5mm、長さ39.5mm、容量10 $\text{cm}^3$ のセルに、測定サンプルを4g入れる。次いで、試料セル中の磁性トナーの容積をヘリウムの圧力変化によって測定し、求められた容積とサンプルの重さから磁性トナーの密度を求める。

[0131] (4) トナーの飽和磁化測定

磁性トナーの飽和磁化は、振動型磁力計VSMP-1-10(東英工業社製)を用いて

、25℃の室温にて外部磁場796kA/mで測定する。

[0132] (5)磁性体の粒径測定

磁性体の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布計(堀場製作所株式会社製)を用いて測定する。

[0133] (6)結着樹脂の軟化点の測定方法

結着樹脂の軟化点はJIS K 7210に示される測定方法に則り、降下式フローテストにより測定される。具体的な測定方法を以下に示す。

降下式フローテスト(島津製作社製)を用いて1cm<sup>3</sup>の試料を昇温速度6℃/minで加熱しながら、プランジャーにより1960N/m<sup>2</sup>(20kg/cm<sup>2</sup>)の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これによりプランジャー降下量(流れ値)－温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとすると、h/2に対する温度(樹脂の半分が流出した温度)を軟化点とする。

[0134] (7)トナーの分子量分布測定

GPCによるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を毎分1mlの流速で流す。試料をTHFに溶解後0.2μmフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。試料濃度として0.05～0.6重量%に調整したTHF試料溶液を50～200μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. 製あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^3$ 、 $4 \times 10^3$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $5.1 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ 、 $4.48 \times 10^6$ のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。

[0135] カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組み合わせるのが良く、例えば、Waters社製のμ-styragel 500、 $10^3$ 、 $10^4$ 、 $10^5$ の組合せや、昭和電工社製のshodex KA-801、802、803、804、805、806、807の組合せが好ましい。



## [0136] (8) 結着樹脂及びトナーのガラス転移温度の測定

示差走査熱量計(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用いて、ASTM D3418-82に準じて測定する。

測定試料は2〜10mg、好ましくは5mgを精密に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30〜200℃の間で、昇温速度10℃/minで、常温常湿下で測定を行う。この昇温過程で、40〜100℃の範囲におけるDSC曲線のメインピークの吸熱ピークが得られる。この吸熱メインピークの前後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明におけるガラス転移温度とする。

## [0137] (9) トナーの円形度の測定

トナーの円形度は、フロー式粒子像測定装置「FPIA-2100型」(シスメックス社製)を用いて測定を行い、下式を用いて算出する。

## [0138] [数4]

$$\text{円形度 } c = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

[0139] ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さとして定義する。測定は、512×512の画像処理像度(0.3μm×0.3μmの画素)で画像処理した時の粒子像の周囲長を用いる。本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合に1.00を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

[0140] 具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水10mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を0.02g加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機「Tetora150型」(日科機バイオス社製)を用い、2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上とならない様に適宜冷却する。また、円形度のバラツキを抑えるため、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100の機内温度が26〜27℃になるよう装置の設置環境を23℃±0.5℃にコントロールし、一定時間おきに、好ましくは2時間おきに2μmラテッ

クス粒子を用いて自動焦点調整を行う。

- [0141] トナーの円形度測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー濃度が3000〜1万個/ $\mu$ lとなる様に該分散液濃度を再調整し、トナーを1000個以上計測する。計測後、このデータを用いて、トナーの円形度を求める。
- [0142] さらに本発明で用いている測定装置である「FPIA-2100」は、従来よりトナーの形状を算出するために用いられていた「FPIA-1000」と比較して、処理粒子画像の倍率の向上、さらに取り込んだ画像の処理解像度を向上(256×256→512×512)によりトナーの形状測定の精度が上がっており、それにより微粒子形状のより確実な捕捉を達成している装置である。
- [0143] (10)本発明に係わる無機微粉体の平均粒径は、透過型電子顕微鏡を用いて測定する。即ち、無機微粉体サンプルを透過型電子顕微鏡で観察し、視野中の100個の粒子径を測定して、平均粒径を求める。

### 実施例

- [0144] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

#### (結着樹脂の製造例1)

- |        |  |        |
|--------|--|--------|
| [0145] | テレフタル酸   | 27mol% |
|        | アジピン酸  | 15mol% |
|        | トリメリット酸  | 6mol%  |
|        | 前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体<br>(プロピレンオキサイド2.5mol付加物) | 35mol% |
|        | 前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体<br>(エチレンオキサイド2.5mol付加物)  | 17mol% |

- [0146] 上記に示す酸成分及びアルコール成分と、エステル化触媒として2-エチルヘキサン酸錫を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し、冷却、粉碎し、軟化点143℃の樹脂Aを得た。このとき粉碎条件を調整し、個数平均粒径を200 $\mu$ mとした。

[0147] 次に、

テレフタル酸	24mol%
アジピン酸	16mol%
トリメリット酸	10mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (プロピレンオキサイド2.5mol付加物)	30mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (エチレンオキサイド2.5mol付加物)	20mol%

[0148] 上記に示す酸成分及びアルコール成分と、エステル化触媒を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し、冷却、粉碎し、軟化点98℃の樹脂Bを得た。このとき粉碎条件を調整し、個数平均粒径を200 $\mu$ mとした。

[0149] 樹脂A及びBのそれぞれ50質量部をヘンシェルミキサーで混合し、結着樹脂1とした。

[0150] この結着樹脂1は、ガラス転移温度59℃、軟化点128℃であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける分子量1万以下の成分を43質量%含有するものであった。

(結着樹脂の製造例2)

[0151]	テレフタル酸	30mol%
	ドデセニルコハク酸	12mol%
	トリメリット酸	6mol%
	前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (プロピレンオキサイド2.5mol付加物)	35mol%
	前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (エチレンオキサイド2.5mol付加物)	17mol%

[0152] 上記に示す酸成分及びアルコール成分と、エステル化触媒を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着

し、窒素雰囲気下にて230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し、冷却、粉碎し、軟化点143℃の樹脂Cを得た。このとき粉碎条件を調整し、個数平均粒径を200  $\mu$ mとした。

[0153] 次に、

テレフタル酸	26mol%
ドデセニルコハク酸	10mol%
トリメリット酸	10mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (プロピレンオキサイド2.5mol付加物)	32mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (エチレンオキサイド2.5mol付加物)	22mol%

[0154] 上記に示す酸成分及びアルコール成分と、エステル化触媒を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し、冷却、粉碎し、軟化点98℃の樹脂Dを得た。このとき粉碎条件を調整し、個数平均粒径が200  $\mu$ mとした。

[0155] 樹脂C70質量部と樹脂D30質量部とをヘンシェルミキサーで混合し、結着樹脂2とした。

[0156] この結着樹脂2は、ガラス転移温度57℃、軟化点135℃であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける分子量1万以下の成分を33%含有するものであった。  
(結着樹脂の製造例3)

[0157]	テレフタル酸	25mol%
	フマル酸	10mol%
	ドデセニルコハク酸	8mol%
	トリメリット酸	6mol%
	前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (プロピレンオキサイド2.5mol付加物)	30mol%
	前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体	21mol%

(エチレンオキサイド2.5mol付加物)

[0158] 上記に示す酸成分及びアルコール成分と、エステル化触媒を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し、冷却、粉碎し、結着樹脂3を得た。このとき粉碎条件を調整し、個数平均粒径が200  $\mu$ mとした。

[0159] この結着樹脂3は、ガラス転移温度62℃、軟化点130℃であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける分子量1万以下の成分を28%含有するものであった。  
(結着樹脂の製造例4)

[0160]	テレフタル酸	25mol%
	ドデセニルコハク酸	15mol%
	トリメリット酸	8mol%
	前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体	32mol%
	(プロピレンオキサイド2.5mol付加物)	
	前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体	20mol%
	(エチレンオキサイド2.5mol付加物)	

[0161] ポリエステルユニットを生成するためのモノマーとして、上記の酸成分及びアルコール成分及び触媒として2-エチルヘキサン酸錫を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて130℃の温度で攪拌しつつ、上記のポリエステルユニットを生成するためのモノマー成分100質量部に対し、下記に示すスチレン-アクリル系樹脂ユニットを生成するためのモノマー25質量部を重合開始剤(ベンゾイルパーオキサイド)とともに混合したものを滴下ロートから4時間かけて滴下した。

[0162]	スチレン	83質量%
	2-エチルヘキシルアクリレート	15質量%
	アクリル酸	2質量%

[0163] これを130℃に保持したまま3時間熟成し、230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し後粉碎し、ポリエステル樹脂成分、ビニル系重合

体成分、及び、ポリエステルユニットとスチレン-アクリル系樹脂ユニットとが化学的に結合したハイブリッド樹脂成分を含有し、軟化点132℃の樹脂Eを得た。このとき粉碎条件を調整し、個数平均粒径を200  $\mu$ mとした。

[0164] 次に、

テレフタル酸	28mol%
ドデセニルコハク酸	12mol%
トリメリット酸	4mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (プロピレンオキサイド2.5mol付加物)	30mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (エチレンオキサイド2.5mol付加物)	26mol%

[0165] ポリエステルユニットを生成するためのモノマーとして、上記の酸成分及びアルコール成分及び触媒として2-エチルヘキサン酸錫を4ロフラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて130℃の温度で攪拌しつつ、上記ポリエステルユニットを生成するためのモノマー成分100質量部に対し、下記に示すスチレン-アクリル系樹脂ユニットを生成するためのモノマー25質量部を重合開始剤(ベンゾイルパーオキサイド)と共に混合したものを滴下ロートから4時間かけて滴下した。

[0166] スチレン	83質量%
2-エチルヘキシルアクリレート	15質量%
アクリル酸	2質量%

[0167] これを130℃に保持したまま3時間熟成し、230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し後粉碎し、ポリエステル樹脂成分、ビニル系重合体成分、及び、ポリエステルユニットとスチレン-アクリル系樹脂ユニットとが化学的に結合したハイブリッド樹脂成分を含有し、軟化点100℃の樹脂Fを得た。このとき粉碎条件を調整し、個数平均粒径を200  $\mu$ mとした。

[0168] 樹脂E60質量部と樹脂F40質量部とをヘンシェルミキサーで混合し、結着樹脂4とした。

- [0169] この結着樹脂4は、ガラス転移温度60℃、軟化点129℃であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける分子量1万以下の成分を38質量%含有するものであった。

(結着樹脂の製造例5)

- |        |                   |     |     |
|--------|-------------------|-----|-----|
| [0170] | スチレン              | 82  | 質量部 |
|        | アクリル酸ブチル          | 18  | 質量部 |
|        | マレイン酸モノブチル        | 0.5 | 質量部 |
|        | ジ-tert-ブチルパーオキサイド | 2   | 質量部 |

- [0171] 上記モノマー組成物を還流温度まで上昇させたキシレン200質量部に混合した。キシレン還流下、6時間で溶液重合を完了し、低分子量樹脂溶液を得た。一方、脱気水200質量部、ポリビニルアルコール0.2質量部に下記のモノマー組成物を混合懸濁分散させた。

- |        |              |     |     |
|--------|--------------|-----|-----|
| [0172] | スチレン         | 68  | 質量部 |
|        | アクリル酸ブチル     | 26  | 質量部 |
|        | マレイン酸モノブチル   | 6   | 質量部 |
|        | ベンゾイルパーオキサイド | 0.1 | 質量部 |

- [0173] この懸濁分散溶液を加熱し、窒素雰囲気下において80℃に24時間保持し、重合を完了させ、脱水、乾燥させて高分子量樹脂を得た。

- [0174] この高分子量樹脂23質量部を前述の低分子量樹脂溶液(樹脂分77質量部含有)中に投入し、溶液中に完全に溶解せしめ混合を行い、その後高温(180℃)で減圧蒸留を行って溶媒を除去して、目的とするスチレン系共重合体組成物を得た。

(磁性体製造例1)

- [0175] 鉄に対する亜鉛の質量比Zn/Feが0.005となるように亜鉛を含む第一鉄塩を主成分とする水溶液を調製し、この水溶液に鉄及び亜鉛に対して当量以上の水酸化ナトリウム水溶液を混合し、水酸化第一鉄スラリーを得る。この水酸化第一鉄スラリーのpHを12に維持して80℃で酸化反応を行う。得られたマグネタイト粒子を含むスラリーに機械的せん断力を加え分散処理を施した後、ろ別、洗浄、乾燥、粉碎を行い磁性体1を得た。

- [0176] 得られた磁性体1の個数平均粒径は $0.12\mu\text{m}$ 、磁場 $796\text{kA/m}$ における磁気特性は飽和磁化 $89\text{Am}^2/\text{kg}$ 、残留磁化 $11\text{Am}^2/\text{kg}$ 、保磁力が $12\text{kA/m}$ であった。  
(磁性体製造例2)
- [0177] 鉄に対するチタンの質量比 $\text{Ti/Fe}$ が $0.008$ となるようにチタンを含む第一鉄塩を主成分とする水溶液を調製し、この水溶液に鉄及びチタンに対して当量以上の水酸化ナトリウム水溶液を混合し、水酸化第一鉄スラリーを得る。この水酸化第一鉄スラリーの $\text{pH}$ を $12$ に維持して $80^\circ\text{C}$ で酸化反応を行う。得られたマグネタイト粒子を含むスラリーに機械的せん断力を加え分散処理を施した後、ろ別、洗浄、乾燥、粉碎を行い磁性体2を得た。
- [0178] 得られた磁性体2の個数平均粒径は $0.25\mu\text{m}$ 、磁場 $796\text{kA/m}$ における磁気特性は飽和磁化 $82\text{Am}^2/\text{kg}$ 、残留磁化 $10\text{Am}^2/\text{kg}$ 、保磁力が $12\text{kA/m}$ であった。  
(磁性体製造例3)
- [0179] 磁性体製造例2で、酸化反応後のマグネタイト粒子を含むスラリーに対する分散処理を行わない以外は、同様にして磁性体3を得た。
- [0180] 得られた磁性体3の個数平均粒径は $0.25\mu\text{m}$ 、磁場 $796\text{kA/m}$ における磁気特性は飽和磁化 $82\text{Am}^2/\text{kg}$ 、残留磁化 $10\text{Am}^2/\text{kg}$ 、保磁力が $12\text{kA/m}$ であった。  
(磁性体製造例4)
- [0181] 鉄に対するケイ素の質量比 $\text{Si/Fe}$ が $0.008$ となるようにケイ素を含む第一鉄塩を主成分とする水溶液を調製し、この水溶液に鉄及びケイ素に対して当量以上の水酸化ナトリウム水溶液を混合し、水酸化第一鉄スラリーを得る。この水酸化第一鉄スラリーの $\text{pH}$ を $12$ に維持して $80^\circ\text{C}$ で酸化反応を行う。得られたマグネタイト粒子を含むスラリーに機械的せん断力を加え分散処理を施した後、ろ別、洗浄、乾燥、粉碎を行い磁性体4を得た。
- [0182] 得られた磁性体4の個数平均粒径は $0.08\mu\text{m}$ 、磁場 $796\text{kA/m}$ における磁気特性は飽和磁化 $86\text{Am}^2/\text{kg}$ 、残留磁化 $12\text{Am}^2/\text{kg}$ 、保磁力が $12\text{kA/m}$ であった。  
(磁性体製造例5)
- [0183] 第一鉄塩を主成分とする水溶液に鉄に対して当量以上の水酸化ナトリウム水溶液を混合し、水酸化第一鉄スラリーを得る。この水酸化第一鉄スラリーの $\text{pH}$ を $12$ に維



持して80℃で酸化反応を行う。得られたマグネタイト粒子を含むスラリーを、ろ別、洗浄、乾燥、粉碎を行い磁性体5を得た。

- [0184] 得られた磁性体5の個数平均粒径は $0.33\mu\text{m}$ 、磁場 $796\text{kA/m}$ における磁気特性は飽和磁化 $78\text{Am}^2/\text{kg}$ 、残留磁化 $8\text{Am}^2/\text{kg}$ 、保磁力が $9\text{kA/m}$ であった。

〈実施例1〉

- |        |                                |        |
|--------|--------------------------------|--------|
| [0185] | 結着樹脂1                          | 100質量部 |
|        | 磁性体1                           | 50質量部  |
|        | T-77(アゾ系鉄化合物、保土ヶ谷化学社製)         | 2質量部   |
|        | ポリエチレンワックス(サゾール社製、C105、融点105℃) | 3質量部   |

- [0186] 上記の原材料をヘンシェルミキサーで3分間混合した後、160℃に加熱された二軸エクストルーダーPCM-30で熔融混練し、冷却ベルト(冷却水15℃)により冷却後、混合物をハンマーミルで粗粉碎した。この粗粉碎物をターボミル(ターボ工業社製)で微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級機で分級して磁性トナー母粒子を得た。

- [0187] この磁性トナー母粒子100質量部に、疎水性乾式シリカ( $\text{BET}180\text{m}^2/\text{g}$ )1.2質量部をヘンシェルミキサーにて外部添加し、下記表6で示すように重量平均粒径 $7.0\mu\text{m}$ 、円形度0.93以上の粒子を62.3%含有する磁性トナー1を得た。

- [0188] この磁性トナー1のガラス転移温度は59℃、真比重は $1.56\text{g}/\text{cm}^3$ 、飽和磁化 $28\text{Am}^2/\text{kg}$ であった。また100kHzでの誘電率測定より、40℃における $\tan\delta$ は $6\times 10^{-3}$ であり、誘電率は $35\text{pF}/\text{m}$ であり、ガラス転移温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ での $\tan\delta$ の変化率は0.07であった。

(磁性トナーの評価)

- [0189] 市販のキヤノン製デジタル複写機IR6010を使用し、プロセススピードを $265\text{mm}/\text{s}$ から $320\text{mm}/\text{s}$ とし、A4横サイズを1分間に75枚通紙できるように改造を行った。この改造により、連続通紙を行った場合、機内温度、及び現像器近傍温度はともに上がりやすい条件となっている。この状態で本発明のトナー1を用いて、低温低湿環境(温度15℃、湿度10%)において10万枚の通紙耐久試験を行った。その後、高温高湿環境(温度30℃、湿度80%)において、さらに10万枚の通紙耐久試験を行った。

。その後常温常湿環境(温度23℃、湿度50%)において、さらに30万枚の通紙耐久を行った。原稿は画像比率5%のチャートを使用した。画像に関する評価を以下のように行った。また、別途、定着での画像劣化、トナーの消費量測定、及び定着性評価も以下のように行った。

[0190] 各評価の結果を表7に示す。その結果、表7に示すように良好な結果が得られた。

<画像評価>

1. 画像濃度

[0191] 画像濃度はマクベス濃度計(マクベス社製)でSPIフィルターを使用して、チャートの5mm丸(1.1濃度)の反射濃度を各環境下での耐久試験前後で比較し、濃度安定性を評価した。

2. デジタル画像の鮮鋭さ

[0192] ライン及び文字を含む原稿を使用し、各環境下での耐久試験後の画像を目視及び拡大顕微鏡を使用して、以下の基準で評価した。

[0193] A: 文字画像及びライン画像ともに、細部まで忠実に再現している。

B: 細部に多少の乱れまたは飛び散りが生じているが、目視では問題ないレベルである。

C: 目視でも乱れや飛び散りがわかるレベルである。

D: 乱れ、飛び散りが多数発生し、原稿を再現していない。

<定着での画像劣化>

[0194] 常温常湿環境下、通紙耐久の初期、潜像担持体及びトナー担持体間の電位差を調整し、定着前画像で幅150  $\mu$ mの画像を得る。この画像をIR6010の定着器を取り外した外部電源及び外部駆動を取り付けた外部定着器で定着させ、定着後のライン幅の変化率を以下の基準で判断した。

[0195] A: 変化率5%以下であり、画像の劣化がほとんど見られない。

B: 変化率が5～10%であり、画像の劣化は目視では確認されない。

C: 変化率が10～20%であり、画像の劣化が目視で確認できる。

D: 変化率が20%以上であり、画像の劣化が激しい。

<トナー消費量>

[0196] 常温常湿環境下での画出し試験において、初期の現像器質量と2000枚出力後の現像器質量から下記式にてトナー消費量を求めた。

[0197] (数5)

(トナー消費量)

$$=\{(\text{初期の現像器質量})-(2000\text{枚出力後の現像器質量})\}/2000$$

<定着性評価>

[0198] 低温低湿環境にIR6010を設置し、安定化電源により入力電源を通常の設定電圧である100Vから80Vに変更した。この状態で画像比率5%の原稿(A3サイズ)を1000枚連続通紙を行った。本評価は、入力電圧を通常設定より低くして連続通紙させるという定着ローラ温度の低下が生じるような条件で連続画出しを行うことによって、定着性を評価したものである。

[0199] A:1000枚通紙中、全くオフセットが見られない。

B:800〜1000枚の間で軽微なオフセットが見られる。

C:500枚〜800枚の間でオフセットが見られる。

D:500枚通紙までにオフセットが見られる。

<実施例2〜7>

[0200] 実施例1において結着樹脂及び磁性体の種類、添加量、トナー粒径を表6に示すとおりに変更した以外は、上記実施例1と同様の方法を用いて表6に示す磁性トナー2〜7を得た。

[0201] 得られた各磁性トナー2〜7について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような結果が得られた。

<実施例8>

[0202] 実施例7において、トナー製造時の原料混合時間を3分から1分に変更した以外は実施例7と同様の方法を用いて磁性トナー8を得た。原料混合時間を短縮することで、材料の分散性が厳しくなる条件下でトナーを得た。

[0203] 得られた磁性トナー8について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような結果が得られた。

<実施例9>

[0204] 実施例7において、トナー製造時の混練温度を160℃から130℃に変更した以外は実施例7と同様の方法を用いて磁性トナー9を得た。混練温度を下げることで、樹脂の熔融粘度が高い状態で混練することで、磁性体の分散性がより厳しい状態でトナーを得た。

[0205] 得られた磁性トナー9について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような結果が得られた。

〈実施例10〉

[0206] 結着樹脂2の製造において、樹脂Cと樹脂Dとをヘンシェルミキサーで混合するときの両樹脂の樹脂粒径を200  $\mu\text{m}$  から400  $\mu\text{m}$  に変更した以外は実施例7と同様の方法を用いて磁性トナー10を得た。

[0207] 得られた磁性トナー10について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような結果が得られた。

〈実施例11〉

[0208] 実施例7において、使用する結着樹脂を結着樹脂3に変更した以外は実施例7と同様の方法を用いて磁性トナー11を得た。

[0209] 得られた磁性トナー11について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような結果が得られた。

〈実施例12〉

[0210] 実施例7において、使用する結着樹脂を結着樹脂4に変更した以外は実施例7と同様の方法を用いて磁性トナー12を得た。

[0211] 得られた磁性トナー12について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような良好な結果が得られた。

〈実施例13〉

実施例1において得られた微粉碎物を図1及び図2に示したような処理装置を用い、分級ロータ回転数120s<sup>-1</sup>で微粒子を除去しながら、分散ロータ回転数100s<sup>-1</sup>(回転周速を130m/sec)で45秒間表面処理を行った(原料供給口3より微粉碎物を投入終了後、45秒間処理後、排出弁8を開けて処理品として取り出した)。その際、分散ロータ6上部に角型のディスクを10個設置し、ガイドリング9と分散ロータ6上角型ディ

スクの間隔を30mm、分散ロータ6とライナ4との間隔を5mmとした。またブロー風量を $14\text{m}^3/\text{min}$ 、ジャケットに通す冷媒の温度及び冷風温度T1を $-20^\circ\text{C}$ とし、磁性トナー母粒子を得た。

[0212] この磁性トナー母粒子100質量部に、疎水性乾式シリカ(BET $180\text{m}^2/\text{g}$ ) 1.2質量部をヘンシェルミキサーにて外部添加し、重量平均粒径 $7.0\mu\text{m}$ 、円形度0.93以上の粒子を79.4%含有する磁性トナー13を得た。

[0213] この磁性トナー13のガラス転移温度は $59^\circ\text{C}$ 、真比重は $1.56\text{g}/\text{cm}^3$ 、飽和磁化 $28\text{Am}^2/\text{kg}$ であった。また100kHzでの誘電率測定より、 $40^\circ\text{C}$ における $\tan\delta$ は $6\times 10^{-3}$ であり、ガラス転移温度 $\pm 10$ での $\tan\delta$ 変化率は0.07であった。

[0214] 得られた磁性トナー13について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような良好な結果が得られた。

〈実施例14〜16〉

[0215] 実施例13において結着樹脂及び磁性体の種類、添加量、トナー粒径を表6に示すとおりに変更した以外は、上記実施例13と同様の方法を用いて表6に示す磁性トナー14〜16を得た。

[0216] 得られた各磁性トナー14〜16について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような結果が得られた。

〈実施例17〉

[0217] 実施例7において、外部添加する無機微粉体を以下に示す2種類の金属酸化物に変更した以外は実施例7と同様の方法を用いて磁性トナー17を得た。

[0218] 疎水性乾式シリカ(BET; $180\text{m}^2/\text{g}$ 、誘電率;5) 1.0質量部  
 $\text{i-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  で表面処理されたルチル酸化チタン  
 (BET $90\text{m}^2/\text{g}$ 、誘電率;118) 0.2質量部

[0219] 得られた磁性トナー17について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような結果が得られた。

〈実施例18〉

[0220] 実施例7において、外部添加する無機微粉体を以下に示す2種類の金属酸化物に変更した以外は実施例7と同様の方法を用いて磁性トナー18を得た。

[0221] 疎水性乾式シリカ (BET;  $180\text{m}^2/\text{g}$ 、誘電率; 5) 1.0質量部

$\text{i-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  で表面処理されたアナターゼ型酸化チタン

(BET  $100\text{m}^2/\text{g}$ 、誘電率; 48) 0.2質量部

[0222] 得られた磁性トナー18について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような結果が得られた。

〈比較例1〉

[0223] 結着樹脂2 100質量部

磁性体5 50質量部

T-77 (保土ヶ谷化学社製) 2質量部

ポリエチレンワックス (サゾール社製、C105、融点  $105^\circ\text{C}$ )

5質量部

[0224] 上記の原材料をヘンシェルミキサーで1分間混合した後、 $130^\circ\text{C}$ に加熱された二軸エクストルーダーPCM-30で熔融混練し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎した。この粗粉碎物をターボミル (ターボ工業社製) で微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級機で分級して磁性トナー母粒子を得た。

[0225] この磁性トナー母粒子100質量部に、疎水性乾式シリカ (BET  $180\text{m}^2/\text{g}$ ) 1.2質量部をヘンシェルミキサーにて外部添加し、表6で示すように重量平均粒径  $7.5\mu\text{m}$  の比較トナー1を得た。

[0226] 得られた比較トナー1について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような結果が得られた。

〈比較例2〉

[0227] 実施例7において結着樹脂5に変更し、比較トナー2を得た。

[0228] 得られた比較トナー2について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような結果が得られた。

〈比較例3〜4〉

[0229] 比較例1において結着樹脂及び磁性体の種類、添加量、トナー粒径を表6に示すとおりに変更した以外は、上記比較例1と同様の方法を用いて表6に示す比較トナー3〜4を得た。

[0230] 得られた各比較トナー3〜4について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような結果が得られた。

〈比較例5〉

[0231] 実施例7において、微粉碎をPJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業）で行った以外は、同様の方法を用いて表6に示す比較トナー5を得た。

[0232] 得られた比較トナー5について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような結果が得られた。

[0233] [表6]

表 6

	トナー処方			トナー物性							
	樹脂 No	磁性体		トナー 粒径 ( $\mu$ m)	ガラス 転移点 ( $^{\circ}$ C)	真比重 ( $g/cm^3$ )	飽和磁化 ( $Am^2/kg$ )	$\tan \delta$ 変化率	40 $^{\circ}$ C における $\tan \delta$	40 $^{\circ}$ C における 誘電率 (pF/m)	円形度0.93 以上の粒子の割合 (%)
		種類	添加量								
磁性トナー1	1	1	50	7.0	59.0	1.56	28	0.07	$6 \times 10^{-3}$	35	62.3
磁性トナー2	1	2	50	6.0	59.0	1.56	25	0.11	$7 \times 10^{-3}$	32	60.9
磁性トナー3	1	3	50	6.0	59.0	1.56	24	0.13	$7 \times 10^{-3}$	32	64.0
磁性トナー4	1	4	50	6.0	59.0	1.56	26	0.04	$5 \times 10^{-3}$	38	63.1
磁性トナー5	1	1	30	8.5	59.0	1.34	20	0.18	$3 \times 10^{-3}$	23	61.4
磁性トナー6	1	1	68	5.5	59.0	1.67	34	0.09	$9 \times 10^{-3}$	39	70.8
磁性トナー7	2	2	50	7.0	57.0	1.56	24	0.14	$6 \times 10^{-3}$	36	66.6
磁性トナー8	2	2	50	7.0	57.0	1.56	24	0.16	$7 \times 10^{-3}$	36	62.4
磁性トナー9	2	2	50	7.0	57.0	1.56	24	0.17	$8 \times 10^{-3}$	36	63.8
磁性トナー10	2*	2	50	7.0	57.0	1.56	24	0.16	$7 \times 10^{-3}$	36	70.3
磁性トナー11	3	2	50	7.0	62.0	1.56	25	0.19	$8 \times 10^{-3}$	32	69.2
磁性トナー12	4	2	50	7.0	60.0	1.56	25	0.08	$7 \times 10^{-3}$	29	64.3
磁性トナー13	1	1	50	7.0	59.0	1.56	28	0.07	$6 \times 10^{-3}$	35	79.4
磁性トナー14	1	2	50	6.0	59.0	1.56	25	0.11	$7 \times 10^{-3}$	32	81.3
磁性トナー15	1	3	50	6.0	59.0	1.56	24	0.13	$7 \times 10^{-3}$	32	77.2
磁性トナー16	2	2	50	7.0	57.0	1.56	24	0.14	$6 \times 10^{-3}$	36	83.5
磁性トナー17	2	2	50	7.0	57.0	1.56	24	0.14	$6 \times 10^{-3}$	38	66.8
磁性トナー18	2	2	50	7.0	57.0	1.56	24	0.14	$6 \times 10^{-3}$	37	67.3
比較トナー1	2	5	50	7.5	57.0	1.56	23	0.25	$8 \times 10^{-3}$	34	67.2
比較トナー2	5	2	50	7.5	63.0	1.50	25	0.31	$1 \times 10^{-2}$	19	62.1
比較トナー3	3	2	75	4.8	62.0	1.72	34	0.08	$9 \times 10^{-3}$	46	68.2
比較トナー4	3	2	20	9.5	62.0	1.28	14	0.42	$2 \times 10^{-3}$	14	56.5
比較トナー5	2	2	50	7.0	57.0	1.56	24	0.14	$6 \times 10^{-3}$	36	53.6

\*磁性トナー10においては、混練時の樹脂粒径を400  $\mu$  mに変更して製造した結着樹脂を用いた。

[0234] [表7]



表 7

		現像性評価結果										トナー消費量 (mg/枚)	定着での 画像劣化	定着性
		低温低湿環境					高温高湿環境							
		初期	10万枚後	鮮鋭さ	初期	10万枚後	鮮鋭さ	初期	30万枚後	鮮鋭さ				
実施例1	磁性トナー-1	1.40	1.39	A	1.39	1.37	A	1.38	1.32	B	A	35	B	
実施例2	磁性トナー-2	1.41	1.38	A	1.38	1.35	B	1.36	1.30	B	B	37	B	
実施例3	磁性トナー-3	1.41	1.39	B	1.39	1.32	C	1.35	1.31	C	B	42	B	
実施例4	磁性トナー-4	1.39	1.38	A	1.38	1.37	A	1.37	1.28	B	A	34	B	
実施例5	磁性トナー-5	1.36	1.35	B	1.35	1.34	B	1.35	1.27	C	A	29	A	
実施例6	磁性トナー-6	1.42	1.41	A	1.41	1.39	A	1.39	1.30	B	C	43	C	
実施例7	磁性トナー-7	1.39	1.37	A	1.37	1.32	B	1.34	1.29	B	B	39	B	
実施例8	磁性トナー-8	1.38	1.37	B	1.37	1.30	B	1.33	1.24	C	B	40	B	
実施例9	磁性トナー-9	1.38	1.36	B	1.36	1.30	B	1.34	1.22	C	B	40	B	
実施例10	磁性トナー-10	1.38	1.37	B	1.37	1.30	B	1.35	1.26	C	B	40	B	
実施例11	磁性トナー-11	1.36	1.34	B	1.34	1.31	C	1.32	1.20	C	C	40	C	
実施例12	磁性トナー-12	1.42	1.41	A	1.41	1.40	A	1.40	1.26	B	A	35	B	
実施例13	磁性トナー-13	1.42	1.41	A	1.41	1.40	A	1.41	1.39	A	A	33	B	
実施例14	磁性トナー-14	1.42	1.40	A	1.40	1.37	B	1.37	1.33	A	B	36	B	
実施例15	磁性トナー-15	1.39	1.40	A	1.38	1.35	A	1.38	1.30	B	B	39	B	
実施例16	磁性トナー-16	1.40	1.39	A	1.39	1.36	B	1.36	1.32	A	B	35	B	
実施例17	磁性トナー-17	1.39	1.38	A	1.38	1.35	A	1.35	1.30	A	A	34	B	
実施例18	磁性トナー-18	1.39	1.37	A	1.37	1.34	B	1.34	1.29	B	B	37	B	
比較例1	比較トナー-1	1.40	1.38	B	1.38	1.31	C	1.31	1.12	D	D	46	B	
比較例2	比較トナー-2	1.35	1.30	C	1.30	1.24	C	1.24	1.08	D	D	44	C	
比較例3	比較トナー-3	1.42	1.40	A	1.40	1.34	B	1.34	1.11	C	D	50	D	
比較例4	比較トナー-4	1.37	1.34	C	1.34	1.30	D	1.30	1.03	D	C	33	A	
比較例5	比較トナー-5	1.38	1.36	B	1.36	1.32	B	1.32	1.14	D	B	38	B	

## 産業上の利用の可能性

[0235] 本発明により、使用環境によらず安定した画像濃度が得られる磁性トナーであり、低温定着性に優れ、定着時での画像劣化が少なく、高着色力で、トナー消費量も少ない磁性トナーを提供することができる。

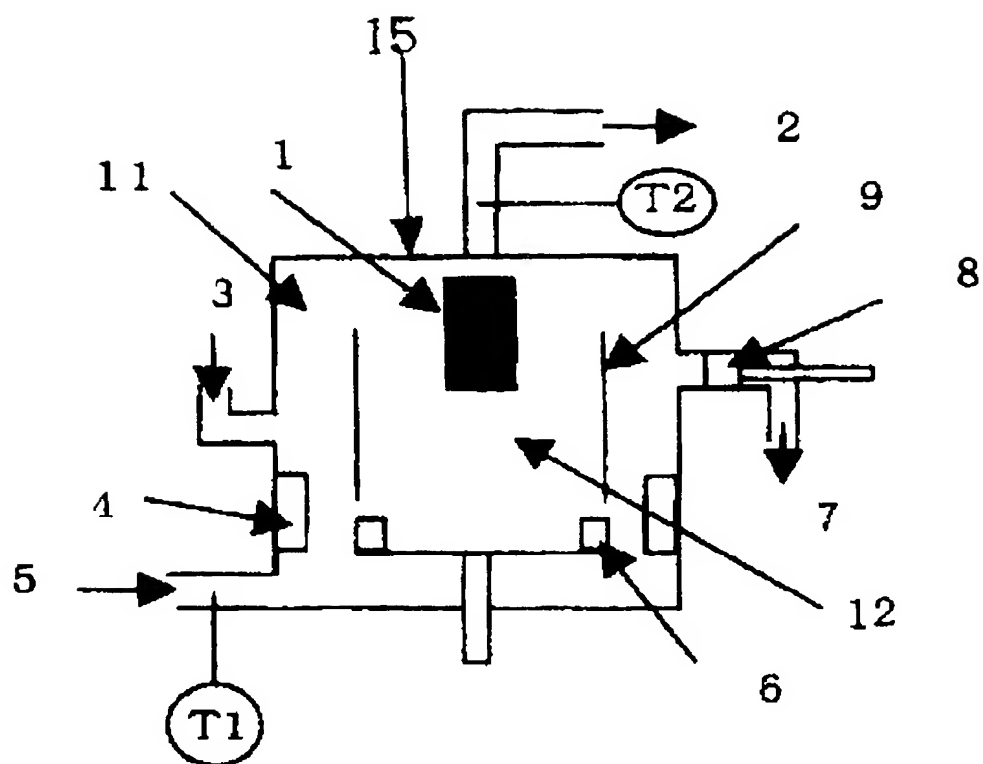
## 請求の範囲

- [1] 少なくとも結着樹脂及び磁性体を含有する磁性トナー母粒子を含有する磁性トナーであって、
- (i) 該結着樹脂がポリエステルユニットを含有しており、
  - (ii) 該トナーの重量平均粒径(D4)が5.0～9.0 $\mu\text{m}$ であり、
  - (iii) 該トナーの真比重が1.3～1.7 $\text{g}/\text{cm}^3$ であり、
  - (iv) 該トナーの磁場796 $\text{kA}/\text{m}$ における飽和磁化が20～35 $\text{Am}^2/\text{kg}$ であり、
  - (v) 該トナーにおいて、円形度が0.93以上の範囲にあるトナーを60個数%以上含有し、
  - (vi) 該トナーの100kHzにおける誘電正接( $\tan \delta$ )が、下記式(1)を満足することを特徴とする磁性トナー。
- (数1)
- $$(\tan \delta_H - \tan \delta_L) / \tan \delta_L \leq 0.20 \quad (1)$$
- [式中、 $\tan \delta_H$ は、トナーのガラス転移温度( $^{\circ}\text{C}$ ) + 10 $^{\circ}\text{C}$ での誘電正接を表し、 $\tan \delta_L$ は、トナーのガラス転移温度( $^{\circ}\text{C}$ ) - 10 $^{\circ}\text{C}$ での誘電正接を表す。]
- [2] 該トナーにおいて、円形度が0.93以上の範囲にあるトナーを75個数%以上含有することを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。
- [3] 前記トナーの100kHz、40 $^{\circ}\text{C}$ における誘電正接( $\tan \delta$ )が $2 \times 10^{-3}$ ～ $1 \times 10^{-2}$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載の磁性トナー。
- [4] 前記トナーの100kHz、40 $^{\circ}\text{C}$ における誘電率が15～40( $\text{pF}/\text{m}$ )であることを特徴とする請求項1～3の何れか一項に記載の磁性トナー。
- [5] 前記磁性体の個数平均粒径が0.08～0.30 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載の磁性トナー。
- [6] 前記トナーの分子量分布において、分子量1万以下の成分を30質量%以上含有することを特徴とする請求項1～5の何れか一項に記載の磁性トナー。
- [7] 前記結着樹脂が、軟化点の異なる2種以上の樹脂を含有することを特徴とする請求項1～6の何れか一項に記載の磁性トナー。
- [8] 前記トナーは、無機微粉体が外添されており、該無機微粉体が個数平均粒径100

nm以下の金属酸化物を少なくとも2種以上含有していることを特徴とする請求項1〜7の何れか一項に記載の磁性トナー。

- [9] 誘電率がトナーの誘電率よりも $5\text{pF}/\text{m}$ 以上大きい金属酸化物(I)と、誘電率がトナーの誘電率よりも $5\text{pF}/\text{m}$ 以上小さい金属酸化物(II)とが少なくとも含有されていることを特徴とする請求項8に記載の磁性トナー。

[図1]



[図2]

